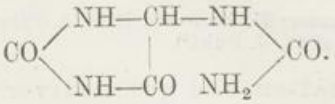
gesetzten Sternen und Rosetten bestehend und das oxalursaure Blei, in wohl ausgebildeten, vierseitigen Prismen mit sechs Endflächen krystallisierend.

2. Beim Vermischen einer verdünnten wässerigen Lösung von oxalursaurem Ammonium mit Chlorcalcium und Ammoniak entsteht erst nach dem Erwärmen der Mischung, wobei die Oxalursäure in Harnstoff und Oxalsäure sich zersetzt, eine Fällung von oxalsaurem Kalk; unter dem Mikroskope findet man dann die bekannten Quadratoktaeder des oxalsauren Kalkes, der allerdings nur aus verdünnten Lösungen schön krystallisiert erhalten wird. Aus konzentrierten Lösungen scheidet sich oxalsaurer Kalk amorph aus.

Eigenschaften.

Die freie Oxalursäure ist ein weißes Krystallpulver, in Wasser schwer löslich; kennzeichnend sind die angegebenen Salze. Beim Kochen mit Wasser mit verdünnten Säuren oder Alkalien zerfällt sie in Harnstoff und Oxalsäure.

17. Allantoin. $C_4H_6N_4O_3$ oder



Allantoin, das Diureïd der Glyoxylsäure, ist das Hauptendprodukt des Purinstoffwechsels bei allen Säugetieren, mit Ausnahme von Menschen und den anthropoiden Affen und findet sich im Harne noch säugender Kälber, im leukämischen Blute, in der Allantoisflüssigkeit der Kühe, im Harne der neugeborenen Kinder, im Kindswasser. Im normalen menschlichen Harne soll es in sehr geringen Mengen, nach A. Schittenhelm und K. Wiener höchstens in Zentigrammen in der täglichen Ausscheidung, nach W. Wiechowski etwa 10 mg, im Tagesharne vorkommen. Die Angabe, daß Allantoin in größerer Menge im Harne von schwangeren Frauen sich vorfindet, ist unrichtig.

Die ursprüngliche Annahme, daß die geringen Allantoinmengen im Menschenharne einer minimalen Harnsäureoxydation ihren Ursprung verdanken, hat nach W. Wiechowski ihre Grundlage verloren, da der größte Teil des vom Menschen auch bei sogenanntem purinfreiem Regime ausgeschiedenen Allantoins sicherlich oxogener Natur ist.

Darstellung und quantitative Bestimmung.

1. Nach O. Loewy[1]) wird die Fällbarkeit des Allantoins mit Silberlösung benützt.

Der schwach saure Harn wird mit Quecksilberoxydulnitratlösung, der etwas metallisches Quecksilber beigefügt ist, gefällt, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen und in das Filtrat Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Filtrat vom Schwefelquecksilber wird, nachdem der Schwefelwasserstoff durch Erwärmen entfernt ist, mit Magnesiumoxyd und Silber-

[1]) Archiv exp. Patholog. u. Pharmakolog. 1900. **44.** 19.

nitratlösung versetzt. Der Niederschlag samt dem im Überschusse zugesetzten Magnesiumoxyd wird nach gründlichem Auswaschen entweder direkt zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl weiter verarbeitet, oder zur Identifizierung des Allantoins mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelsilber wird zur Trockene gebracht, der Trockenrückstand mit heißem Wasser extrahiert, das Extrakt mit salpetersaurem Quecksilberoxyd gefällt, der Quecksilberniederschlag neuerdings mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat vom Schwefelquecksilber eingedampft, zur Trockene gebracht und der Rückstand gewogen.

1 ccm $^1/_{10}$ Normalsäure nach Kjeldahl = 0,0039 g Allantoin.

Beurteilung.

Swain[1]) empfiehlt das angegebene Verfahren als brauchbar.

W. Wiechowski[2]) hat zum Zwecke der Darstellung und des Nachweises, wie der Bestimmung des Allantoins ein sehr eingehendes Verfahren angewendet und beschrieben. Hier muß auf die Literatur hingewiesen werden.

Weitere Literatur: K. Ascher[3]), R. H. A. Plimmer und Ruth F. Skelton[4]), H. Handvosky-Wiechowski[5]), J. Pohl[6]).

Eigenschaften und qualitativer Nachweis.

Das Allantoin krystallisiert in großen, wasserhellen, in kaltem Wasser wenig löslichen glänzenden Prismen, in unreinem Zustande in Warzen und Körnern und schmilzt bei 230°. Es verbindet sich mit Säuren und Basen zu Salzen, von denen namentlich die mit Quecksilberoxyd und Silberoxyd wichtig sind. Durch Bleiacetat, Phosphorwolframsäure, Mercuronitrat und Mercurisulfat in schwefelsaurer Lösung wird es nicht gefällt, dagegen entsteht mit Mercurinitrat, mit Mercuriacetat in Natriumacetatlösung und mit Silbernitrat und wenig Ammoniak eine flockige Fällung. Der Stickstoffgehalt beträgt 35,44 %.

Beim Erhitzen mit Salzsäure und anderen Säuren zerfällt das Allantoin in Allantursäure und Harnstoff.

Das Allantoin gibt, wie der Harnstoff die Schiffsche Furfurolreaktion, dagegen nicht die Murexidprobe.

Nachweis.

1. Ein Teil der Lösung wird mit salpetersaurem Silber und dann sehr vorsichtig mit Ammoniak versetzt; bei Anwesenheit von Allantoin entsteht ein weißer glitzernder oder flockiger Niederschlag von Allantoinsilber. Der gesammelte gewaschene, im

---

[1]) Amer. Journ. of Physiol. 1902. **6.** 38.

[2]) Beiträge chem. Physiol. Pathol. 1908. **11.** 109; Biochem. Zeitschr. 1909. **19.** 368; 1910. **25.** 431; Neubauer-Hupperts Analyse des Harnes, die Purinstoffe und das Allantoin. S. 905 bis 1080. C. W. Kreidel, Wiesbaden 1913.

[3]) Biochem. Zeitschr. 1910. **26.** 270.

[4]) Biochem. Journ. 1914. **8.** 70.

[5]) Zeitschr. physiol. Chem. 1914. **90.** 211.

[6]) Biochem. Zeitschr. 1916. **78.** 200.

Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Niederschlag enthält nach dem Glühen 40,71 % Ag.

2. Mit einigen Kryställchen stellt man die Schiffsche Reaktion an (S. 179). Hiebei ist zu bemerken, daß Harnstoff die gleiche Reaktion gibt.
3. Beim Behandeln von etwas Allantoin mit Pepton und konz. Schwefelsäure entsteht eine Violettfärbung, die durch Zusatz eines Tropfens sehr verdünnter Eisenchlorid- oder Platinchloridlösung vertieft wird. Man setzt zur Allantoinlösung ein Stäubchen Wittes Pepton — ja nicht zu viel — und unterschichtet mit konz. Schwefelsäure. Es entsteht dann der violette Ring. Vor dem Spektroskope zeigt die Lösung ein Band im gelben Anteil des Spektrums (Wiechowski, O. Adler, K. Ascher.) Eine für Glyoxylsäure charakteristische Reaktion.
4. Salpetersaures Quecksilberoxyd bewirkt eine Fällung. Bei anhaltendem Kochen wird Fehlingsche Lösung durch Allantoin reduziert.

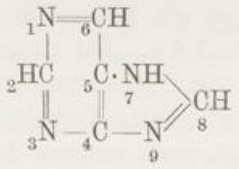
18. Purinkörper. Harnsäure und Purinbasen, Xanthinbasen.

Mit diesem Namen bezeichnet man, seitdem die genialen Untersuchungen E. Fischers[1]) die Ableitung der zu dieser Gruppe gehörenden Substanzen von einer gemeinsamen Muttersubstanz klargelegt haben, eine Gruppe von Verbindungen, die sich von dem Purin ableiten lassen; diese Verbindungen sind fast sämtlich synthetisch dargestellt worden.

Zu diesen Purinkörpern, die früher wegen des in ihnen enthaltenen Alloxankernes Alloxurkörper bezeichnet wurden, gehören die Harnsäure und eine Anzahl von Stoffen, die im tierischen Organismus sich vorfinden und die unter dem seitherigen Namen Xanthinbasen, Nucleinbasen bekannt waren, die man nun aber zweckmäßig als Purinbasen bezeichnen wird.

Die Muttersubstanz, das Purin

$C_5H_4N_4$ oder



ist eine neungliedrige Kohlenstickstoff-Wasserstoffverbindung, von der sich durch Substitution der Wasserstoffatome die Harnsäure sowohl, wie auch die sämtlichen Purinbasen ableiten und erklären lassen. Das Purin ist gleichzeitig Säure und starke Base, schmilzt bei 216—217°, ist sehr leicht löslich in Wasser und beständig gegen oxydierende Agenzien; bemerkenswert ist die Unlöslichkeit seines Zinksalzes.

[1]) Berl. Bericht. 1899. 32. 435—504.